

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6812682号
(P6812682)

(45) 発行日 令和3年1月13日(2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月21日(2020.12.21)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 67/03	(2006.01)	CO8L 67/03
CO8L 71/00	(2006.01)	CO8L 71/00
B33Y 70/00	(2020.01)	B33Y 70/00
B29C 64/00	(2017.01)	B29C 64/00
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22

請求項の数 11 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-132640 (P2016-132640)	(73) 特許権者	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成28年7月4日(2016.7.4)	(74) 代理人	100090527 弁理士 館野 千恵子
(65) 公開番号	特開2018-2908 (P2018-2908A)	(72) 発明者	齋藤 啓 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(43) 公開日	平成30年1月11日(2018.1.11)	(72) 発明者	法兼 義浩 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
審査請求日	令和1年5月22日(2019.5.22)	審査官	尾立 信広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 立体造形用樹脂組成物および立体造形物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂を含むとともに、下記条件(1)および(2)を満たし、
前記熱可塑性樹脂は、ポリアリレート系樹脂、または、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)のカルボニルグループをジエーテルに置換したケタールポリマーであることを特徴とする立体造形用樹脂組成物。

(1) ガラス転移点(Tg)が100 以上である。

(2) 220 で2時間加熱後の前記立体造形用樹脂組成物の成形体が、25 の環境下、その10質量倍のテトラヒドロフランに24時間以内に可溶である。

【請求項2】

無機化合物および滑剤から選択される少なくとも1種をさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の立体造形用樹脂組成物。

【請求項3】

前記無機化合物が、酸化チタン、シリカおよびタルクから選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載の立体造形用樹脂組成物。

【請求項4】

前記滑剤が、ピロメリット酸エステルを含むことを特徴とする請求項2に記載の立体造形用樹脂組成物。

【請求項5】

前記条件(2)において、240 で2時間加熱後の前記立体造形用樹脂組成物の成形

体が、25 の環境下、その10質量倍のテトラヒドロフランに24時間以内に可溶であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の立体造形用樹脂組成物。

【請求項6】

前記条件(2)において、前記テトラヒドロフランを、アセトン、シクロヘキサン、スペアミントオイル、N-メチル-2-ピロリドン、リモネンまたはメチルアルコールの溶媒のいずれかに代えても可溶であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の立体造形用樹脂組成物。

【請求項7】

JIS K 7210に記載された方法に従い、温度220、かつ荷重2.16kgとして測定したメルトフローレートが、0.5g/10分間以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の立体造形用樹脂組成物。

10

【請求項8】

立体造形物のモデル部を支持するための支持体用であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の立体造形用樹脂組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の立体造形用樹脂組成物を用い、立体造形物のモデル部を支持するための支持体を作成する工程を有することを特徴とする立体造形物の製造方法。

【請求項10】

前記モデル部は、ガラス転移点(Tg)が100以上の樹脂組成物を含むことを特徴とする請求項9に記載の立体造形物の製造方法。

20

【請求項11】

前記支持体を有機溶媒に浸漬し、前記支持体を溶解ないし崩壊させて除去する工程を有することを特徴とする請求項9または10に記載の立体造形物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、立体造形用樹脂組成物および立体造形物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、立体造形技術は多くの注目を集めており、医療、建築、或いは製造等の分野で、造形方法の多様化・マテリアルの多様化により、用途が広がっている。

30

立体造形の方式としては、例えば熱溶融積層法(Fused deposition modeling, FDM)がある。FDM方式では、モデル材と呼ばれるフィラメント状の樹脂組成物を搬送ギアにより搬送チューブ内を経由して加熱ヘッドまで搬送し、溶融し吐出させ所定の形状の層を形成させ、さらにこの操作を繰り返してモデル材を積層させることで目的とする立体形状の造形物を得る。この場合、サポート材と呼ばれる、他のフィラメント状の樹脂組成物を、モデル材と同様な方法でモデル材を支持しながら造形することで、例えば、積層方向に対して広がったカップのような形状や、持手のようなトラス形状の造形物を得ることもできる。

40

【0003】

それ以外の方法としては、PBF(powder bed fusion)方式がある。PBF方式は選択的にレーザーを照射して造形物を形成するSLS(selective laser sintering)方式や、マスクを使い平面状にレーザーを当てるSMS(selective mask sintering)方式等がある(例えば特許文献1参照)。

【0004】

近年、高性能な3Dプリンターが発売され、特にFDM方式を利用した製造用途向けには、ポリエーテルイミド(PEI)という融点が200以上で高強度なスーパーエンジニアリングプラスチック(スーパーエンブラ)と呼ばれるポリマーも使用できる。このような3Dプリンターは、350～400の高温でスーパーエンブラを溶融させ、加熱ヘッ

50

ドの先のノズルから吐出させる。しかし、外部環境との温度差により樹脂の大きな反りが発生してしまう。そこで、造形時に外部環境を保温する機構を備えた3Dプリンターも市販されている。保温温度としては、一般的なモデル材であるポリ乳酸(PLA)やABSを使用した場合は、40~100程度である。一方、前記PEIをモデル材として使用した場合、PEIのガラス転移点(Tg)が200を超えているため、200以上の高い保温温度を必要とするが、このような保温温度に耐え得る耐熱性をもったサポート材は知られていない。

【0005】

一方、サポート材としては、溶媒や水で溶解する材料が挙げられ、例えばポリビニルアルコール(PVA)が使用されている。また、アルカリ溶液に溶解する材料が挙げられ、例えばベースポリマーとしてカルボン酸(具体的にはメタクリル酸とメタクリル酸メチルの共重合体樹脂)と、可塑剤とを含む組成物が知られている(特許文献2参照)。また、使用するモデル材に可塑剤等、脆弱性を付与させる添加剤を加え物理的に除去するブレイクアウェイ方式のサポート材が知られている。

【0006】

なお、成形性や造形時にモデル材をサポートする機能等を考慮すると、サポート材には、熱溶解性および耐熱性を有することが要求される。また、造形後に造形物からサポート材を除去することを考慮すると、サポート材には、除去容易性も要求される。しかし、PVAを使用したサポート材は、耐熱性に劣るという問題がある。例えば、100以上の環境でPVAは徐々に着色し、150以上になると短時間で着色し、また200以上になると急速に着色し熱分解が始まる。またPVAは高温に曝露されると、分解反応の他にポリマー特有の架橋反応が生じ、水への溶解性が著しく低下し最終的には水不溶性となってしまう。そのため、PVAをサポート材とする場合は、モデル材のノズルからの吐出温度を200程度とし、保温温度やベッド温度を100未満に設定する必要がある。

また、メタクリル酸とメタクリル酸メチルの共重合体樹脂等のアルカリ溶液に溶解する材料は、軟化温度が100程度であり、200以上で分解が始まり、また240付近で流動性を示さなくなってしまう。また、使用されるアルカリ溶液は、pHが11以上であることが必要であり、安全性の問題があった。さらにメタクリル酸自体は硬くて脆く、柔軟性があまりにも乏しいため、可塑剤を多量に含有させないと、造形の搬送中に折れにより破断したり、曲率の高い搬送チューブ内での搬送に支障をきたす場合がある。しかし可塑剤を多量に使用した場合、特に高湿環境下ではブリーチング等樹脂溶解液の吐出性が低下する場合があった。また、上記の物理的に除去するサポート材を使用した場合、これはモデル材と同じ材料であることから、モデル材とサポート材との界面があいまいとなり、モデル材自身も破壊される頻度が高くなる。また、サポート材の物理的な除去は一般的にペンチ等の工具を用いて大きな力を入れる必要があることから、非常に時間がかかり、作業性も悪化し、さらに細かい隙間等ではサポート材の除去が困難となるという問題点があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって本発明の目的は、高い耐熱性を有し、かつ除去も容易であり、造形性に優れた立体造形用樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題は、下記の構成(A)により解決される。

(A)熱可塑性樹脂を含むとともに、下記条件(1)および(2)を満たし、

前記熱可塑性樹脂は、ポリアリレート系樹脂、または、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)のカルボニルグループをジエーテルに置換したケタールポリマーであることを特徴とする立体造形用樹脂組成物。

(1)ガラス転移点(Tg)が100以上である。

10

20

30

40

50

(2)220 で2時間加熱後の前記立体造形用樹脂組成物の成形体が、25 の環境下、その10質量倍のテトラヒドロフランに24時間以内に可溶である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、高い耐熱性を有し、かつ除去も容易であり、造形性に優れた立体造形用樹脂組成物が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の組成物を繊維状に成形して製造する製造装置の一例を示す説明図である。

10

【図2】サポート材を用いて造形した立体造形物の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施形態について説明する。なお以下は本発明の好適な実施形態として、立体造形用樹脂組成物が立体造形物のモデル部を支持するための支持体（サポート材）である場合を例にとり説明するが、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【0012】

本発明の立体造形用樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を含むとともに、下記条件(1)および(2)を満たすことを特徴とする。

20

(1) ガラス転移点(Tg)が100 以上である。

(2) 220 で2~8時間加熱後の前記立体造形用樹脂組成物の成形体が、25 の環境下、その10質量倍のテトラヒドロフランに24時間以内に可溶である。

【0013】

熱可塑性樹脂としては、非結晶性熱可塑性樹脂が好ましい。ここで非結晶性樹脂とは、JIS K7121(プラスチック転移温度測定方法:ISO 3146)に記載された測定を実施した際、示差走査熱量測定(DSC)において、ガラス転移点(Tg)と呼ばれる小さな吸熱ピークは示すが、その後の大きな吸熱ピークを示さない樹脂を意味する。

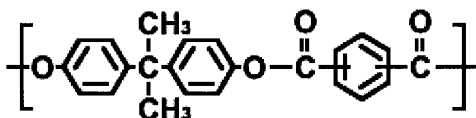
非結晶性熱可塑性樹脂は、優れた耐熱性を有するとともに、有機溶媒に溶解し易い。非結晶性熱可塑性樹脂としては、例えばスーパーエンブラと呼ばれる樹脂がさらに好ましい。スーパーエンブラは、分解度温度が高く、加熱ヘッドを高い温度に設定することができ、またサポート材としての適切な溶融粘度および有機溶媒溶解性を有するとともに、ノズルからの吐出性も良好である。このような非結晶性熱可塑性樹脂としては、本発明の効果の観点から、ポリアリレート系樹脂がとくに好ましい。

30

ポリアリレート系樹脂は、二価フェノールと二塩基酸との重縮合物であり、例えば下記の繰り返し単位を有する。

【0014】

【化1】



40

【0015】

なお、本発明で使用するポリアリレート系樹脂は、本発明の効果を損ねない限り、柔軟性やTgの調整等を目的として、他の共重合モノマーとの共重合体であってもよい。さらに耐熱性を高めるために公知の末端封止処理を行ってもよい。これらの形態も本発明で言う「ポリアリレート系樹脂」に属する。また下記で説明する結晶性熱可塑性樹脂と混合して用いてもよい。

【0016】

これとは別に、結晶性熱可塑性樹脂のスーパーエンブラも使用できる。例えば、ポリケ

50

トン骨格をもったポリマー（ポリケトンポリマー）や液晶ポリマー（LCP）等が挙げられ、ポリケトンポリマーが好ましい。このポリケトンポリマーとしては、例えばポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）、ポリアリールエーテルケトン（PAEK）、ポリアリールケトン（PAK）、ポリエーテルエーテルエーテルケトン（PEEEK）、ポリエーテルエーテルケトンケトン（PEEKK）、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン（PEKEKK）、ポリエーテルケトンケトンケトン（PEKKK）等が挙げられる。

なお、本発明でいう結晶性熱可塑性樹脂とは、熱可塑性を有する結晶性樹脂を意味する。結晶性樹脂とは、ISO 3146（プラスチック転移温度測定方法、JIS K 7121）の測定した場合に、融解ピークを有するものを意味する。

10

【0017】

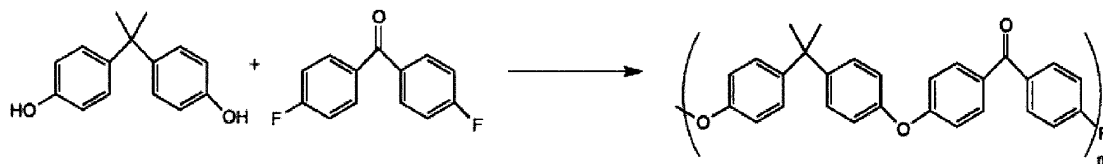
なお、ポリケトンポリマーのような結晶性熱可塑性樹脂は、有機溶媒に容易に溶解しないものがあるので、下記のように耐熱性を悪化させずに結晶性を低下させるモノマーを導入するのが好ましい。

例えば、PEEKを例にとり説明すると、1種類以上のジヒドロキシ芳香族化合物と1種類以上のジハロベンゾイド化合物あるいは1種類以上のハロフェノール等を用い高温かつアルカリ触媒下、合成することができる。以下は、ジヒドロキシ芳香族化合物としてビスフェノールA（BPA）を、ジハロベンゾイド化合物として4,4'-ジクロロベンズフェノン（DCBP）を用いた合成スキームである。

【0018】

20

【化2】



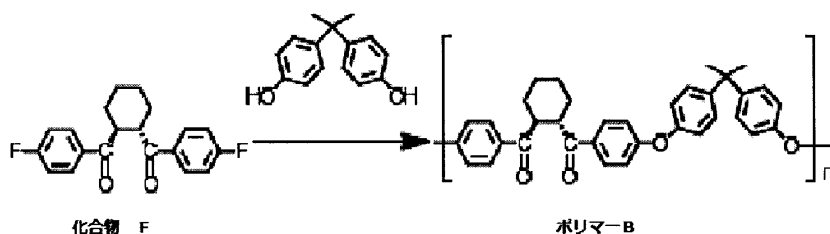
【0019】

これとは別に、下記に示される化合物Fおよびジヒドロキシ芳香族化合物を用い、アルカリ触媒下合成されるポリマーB等が挙げられる。以下は、化合物Fおよびジヒドロキシ芳香族化合物としてビスフェノールA（BPA）を用いた合成スキームである。

30

【0020】

【化3】



【0021】

40

ジヒドロキシ芳香族化合物としては、ビスフェノールA（BPA）以外にも、ヒドロキノン（HQ）、ビスフェノールS（BPS）、テトラブプロモビスフェノールA（TBBA）、4-ターシャリー-ブチルカテコール等が挙げられる。

ジハロベンゾイド化合物の例としては、4,4'-ジクロロベンズフェノン（DCBP）以外にも、4,4'-ジフルオロベンズフェノン（DFBP）、4-クロロ-4'-フルオロベンゾフェノン、4-(4-クロロベンゾイル)フェノールおよび(4-フルオロベンゾイル)フェノール等が挙げられる。

【0022】

また、ポリケトンポリマーの結晶性を低下させる手段として、ポリケトンポリマーに含まれる1つ以上のカルボニルグループ（>C=O）をジエーテルに（>C(OR)₂）置

50

換し、ケタールポリマーにする手段が挙げられる（式中Rは、アルキル、アルキレン、アルキニレン、アリル、アリアル、アルケニレン等を示す）。なおケタールは、ヘミケタール、チオケタール、ジチオケタール等であってもよく、これらは例えばアルコールやチオールと、ジハロベンゾイド化合物とが反応することによって得られる。

【0023】

ポリケトンポリマーは、2種類以上のポリマーの組み合わせでもよく、末端を反応させそれぞれのブロック共重合体にしてもよい。また、柔軟性を持たせる目的でゴム等との共重合体やポリマーアロイでもよい。またポリケトンポリマーに対し、クロロベンゼン、フェノール、ナフトール等で末端封止し、耐熱性を高めるのも好ましい形態である。

【0024】

本発明の立体造形用樹脂組成物全体に対し、熱可塑性樹脂は、20～100質量%の割合で含有されるのが好ましく、60～100質量%の割合で含有されるのがさらに好ましい。

【0025】

本発明の立体造形用樹脂組成物は、前記条件(1)において、ガラス転移点(Tg)が100以上であり、優れた耐熱性を有する。Tgが100未満であると耐熱性が不足する。さらに好ましいTgは、100～250である。なおTgは、JIS K 7121(プラスチック転移温度測定方法:ISO 3146)に記載された方法に基づき、示差走査熱量測定(DSC)により測定される。

【0026】

本発明の立体造形用樹脂組成物は、前記条件(2)において、220で2時間加熱後の前記立体造形用樹脂組成物の成形体が、25の環境下、その10質量倍のテトラヒドロフラン(THF)に24時間以内に可溶であることが必要である。従来技術におけるサポート材の中で前記のような高温に数時間曝露した後に有機溶媒に可溶なものは見出されていない。

ここでいう成形体とはとくに制限されないが、例えばフィラメントの形状であり、さらに具体的には直径1.75mm、長さ50mmのフィラメントである。成形体を220に加熱する装置は公知の装置を適宜利用することができる。例えば真空乾燥装置が挙げられる。また、前記条件(2)においては、220で2時間加熱後の前記立体造形用樹脂組成物の成形体が、25の環境下、その10質量倍のTHFに24時間以内に可溶である旨、規定しているが、240で2時間加熱後の前記立体造形用樹脂組成物の成形体が、25の環境下、その10質量倍のTHFに24時間以内に可溶であるのが好ましい。

また、前記加熱時間が2～8時間のいずれにおいても、前記成形体が25の環境下、その10質量倍のTHFに24時間以内に可溶であることが好ましい。

前記条件(2)を満たすことにより、本発明の立体造形用樹脂組成物を立体造形物のモデル部を支持するためのサポート材として利用した場合に、その除去性が高まり、優れた造形性を提供できる。

【0027】

また有機溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)に可溶であることを要件とするが、この他に、酢酸エチル、トルエン、スチレン、キシレン、アセトン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチルピロリドン(NMP)、ジエチレングリコールモノエーテル、トリエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、エチレンアセテート、トリアセチン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、ピリジン、スペアミントオイル、カルボン(carvon)、リモネン、ジベンジルエーテル、クレゾール、フェノール、1,2-プロピレンカーボネート、ジメチルエーテル、ジメチルシロキサン等が挙げられる。中でも、THF、トルエン、アセトン、DMF、DMSO、PGMEA、PGME、MEK、ヘキサン、スペアミントオイル、カルボン(carvon)、リモネン、ジメチルエーテル等にも可溶であれば安全上の観点から好ましく、アセトン、シクロヘキサン、スペアミントオ

10

20

30

40

50

ルにも可溶であることがさらに好ましい。本発明では、強アルカリ性の材料を使用せずとも、成形体を容易に除去することができるので、強アルカリ性の材料の使用に基づく危険性を回避することができる。また前記のような有機溶媒は、環境汚染の原因になりにくい。

【0028】

前記条件(2)において、「THFに24時間以内に可溶である」とは、成形体をTHFに浸漬したとき、該成形体がTHFに溶解ないし崩壊し、該成形体の一部または全部の形状が24時間以内に失われることを意味する。

【0029】

また本発明の立体造形用樹脂組成物は、無機化合物および滑剤から選択される少なくとも1種をさらに含有することが好ましい。これらの成分を添加することにより、FDM方式により立体造形物を造形する場合に、組成物の熔融粘度を制御することができ、適用された温度下で最適な量の吐出が可能となる。

無機化合物および滑剤としては、例えば、300以上のノズル温度や200以上の保温温度が採用された場合に分解せずに流動性を保つものが好ましい。

【0030】

具体的には無機化合物として、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、窒化アルミニウム、アルミナ、カオリン、チタン酸バリウム、シリカ、タルク、クレー、ベンナイト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マイカ等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、廃液の安全性の観点から、酸化チタン、硫酸バリウム、アルミナ、シリカ、タルクがより好ましい。無機化合物の添加により、上記効果が奏されるとともに、熱可塑性樹脂に無機化合物の重みが増えらることでサポート材の有機溶媒に対する溶解性が高まる。

【0031】

前記無機化合物の添加量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、熱可塑性樹脂100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、5質量部以上25質量部以下がより好ましい。この無機化合物の添加量によれば、上記効果が奏されるとともに、造形物の折り曲げによるクラック等が発生しにくい点で有利である。前記無機化合物の形状としては、例えば、粉状、粒状、鱗粉状などが挙げられる。前記無機化合物は、表面処理剤により表面処理されていてもよい。前記無機化合物の一次粒子の個数平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1 μ m以上100 μ m以下が好ましく、5 μ m以上50 μ m以下がより好ましい。前記無機化合物の一次粒子の個数平均粒径が前記好ましい範囲内であると、組成物を熔融させた際の粘度が高くならず、かつ前記無機化合物の分散性が良好となる点で有利である。

【0032】

滑剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、グリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステル、高級アルコール脂肪酸エステル、硬化ヒマシ油、脂肪酸アミド、脂肪酸アミン、アルキレンビス脂肪酸アミド、木蠟、カルナウバロウ、鯨ロウ、蜜ロウ、ラノリン、固形ポリエチレングリコール、炭酸マグネシウム、二酸化ケイ素、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ピロメリット酸エステルなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ピロメリット酸エステルが300近くでも分解されていくため、好ましい。

前記滑剤の添加により、上記効果が奏されるとともに、組成物のメルトフローレイトの値が高くなり、加熱による熔融流動性が向上するため、特に押出成形する際に高い圧力を必要とする場合、押出成形機の過負荷による故障を防ぐことができる。

【0033】

前記滑剤の添加としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、熱可塑性樹脂100質量部に対し、1質量部以上30質量部以下が好ましく、1質量部

10

20

30

40

50

以上10質量部以下がより好ましい。前記滑剤の含有量が前記好ましい範囲内であると、メルトフローレイトの値が高くなり、加熱により熔融流動性が向上する点で有利である。

【0034】

前記観点から、メルトフローレイトとしては、JIS K 7210に記載された方法に従い、温度220、かつ荷重2.16kgとして測定した値が、0.5g/10分間以下であることが好ましい。

【0035】

また、本発明の立体造形用樹脂組成物は、必要に応じてその他の成分を添加することができる。前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、その他の樹脂、色材、分散剤、可塑剤などが挙げられる。また、高い保温温度を考慮すると、酸化防止剤のような熱安定性付与添加剤を用いるのが好ましい。

【0036】

本発明の立体造形用樹脂組成物は、例えば立体造形物のモデル部を支持するための支持体(サポート材)を作成するにあたり、フィラメントのような所定の形状に成形される。この成形工程は、該組成物を押出成形する工程と冷却固化工程とをさらに含む。前記押出成形工程は、該組成物を熔融混練して繊維状に押出成形する工程である。前記押出成形工程は、押出成形手段により好適に行うことができる。前記押出成形手段としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、熔融成形機などが挙げられる。前記熔融混練する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜公知の方法を選択することができ、各成分を二軸押出機、単軸押出機、熔融成形機により連続的に熔融混練する方法や、ニーダー、ミキサー等によりバッチ毎に熔融混合する方法等が挙げられる。なお、該組成物が添加剤を含有しない場合は、該熔融混練を省略することができる。前記冷却固化工程は、押出成形された繊維状の組成物を冷却固化する工程である。前記冷却固化工程は、例えば、繊維状の押出成形物に対して乾燥空気を吹き付けながら延伸搬送できるベルト式搬送機などを用いて好適に行うことができる。前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、巻取工程、制御工程などが挙げられる。前記巻取工程は、前記冷却固化工程により、冷却固化された組成物を巻き取る工程である。前記巻取工程は、ワインダーなどにより好適に行うことができる。

【0037】

ここで、本発明の立体造形用樹脂組成物を繊維状に成形して製造する製造装置の一例について図面を参照して説明する。図1は、本発明の組成物を繊維状に成形して製造する製造装置の一例を示す説明図である。図1に示すように、熔融混練押出機101より吐出された立体造形用樹脂組成物は、ドーム105で覆われたベルト式搬送機102に供給される。ベルト式搬送機102のベルトは、繊維状の組成物がスリップしないようにタック性を兼ね備えている。なお、ベルトの基材をステンレスとし、シリコン樹脂をその表面に塗布後、ベルト表面をカレンダー加工することにより、立体造形用樹脂組成物がベルト搬送速度と同様に追従することで任意に延伸させることができ、直径の調整が可能である。また、ドーム105には、乾燥空気が供給され、前記組成物が繊維状の形状を保つために、前記組成物を乾燥空気により冷却固化させる機構が備えられている。この冷却固化工程は、繊維状の形状を保つために、水浴により冷却固化してもよい。その後、ワインダー103により繊維状の立体造形用樹脂組成物104がコアに巻き取られ、立体造形用のフィラメントが得られる。

【0038】

<フィラメント>

前記フィラメントは、立体造形物の製造におけるサポート材として好適に利用できる。前記フィラメントは、熱熔融積層法(FDM方式)による立体造形物製造装置に好適に用いることができる。前記フィラメントの直径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1mm以上5mm以下が好ましく、1.75mm以上3mm以下が一般的に使用されており、より好ましい。なお、前記フィラメントの直径は、単軸押出機の押し出し穴、温度条件、巻取時の張力条件等により制御することもできる。

【 0 0 3 9 】

< 立体造形物の製造方法 >

本発明の立体造形物の製造方法は、本発明の立体造形用樹脂組成物を用い、立体造形物のモデル部を支持するための支持体（サポート材）を作成する工程を有する。該製造方法は、公知の熱溶融積層（FDM）式の三次元造形機を用いて行うことができる。三次元造形機としては、公知の3Dプリンターが挙げられ、フィラメントを溶融して走査しながら吐出することで所定の形状の組成物の層を形成し、この操作を繰り返し行うことで積層する方法が挙げられる。さらに具体的には、2個以上の溶融ヘッドを搭載した3Dプリンターを使用して一方にはモデル部用フィラメントを使用し、もう一方には本発明の立体造形用樹脂組成物からなるサポート部用フィラメントを使用し、各フィラメントを溶融し吐出することで所定の形状のサポート部とモデル部の層を形成し、この操作を繰り返し行って積層することで、造形物を得ることができる。これ以外にも、数色のノック式ボールペンのように、一つのヘッドに対し、使用後クリーニング工程を経て、新たなフィラメントが通るような溶融・吐出方式を採用してもよい。すなわち、モデル材によって形成される造形物は、サポート材の形状の少なくとも一部に対応する形状を有することになる。本発明では、サポート材が造形物から容易に除去されるので、破損及びサポート材の残留の少ない立体造形物が得られる。

10

【 0 0 4 0 】

図2は、立体造形物の製造方法の一例を説明するための図である。図2（A）は、サポート材を含む立体造形物の平面図であり、図2（B）はA-A断面図である。図2に記載の形状を有する立体造形物を製造する場合は、図2（B）に記載のモデル材20及びサポート材10を、前述の方法によって各々積層造形を繰り返し、モデル材20とサポート材10で造形された一体の立体造形物が得られる。なお、サポート材10を使用しないと、持ち手の部分をきれいに造形することはできない。続いて、得られた立体造形物から、サポート材10を除去する方法の一例を図1（C）に示す。得られた立体造形物を有機溶媒Oで満たした容器の中に浸漬させると、立体造形物が高温に曝露された後であっても、サポート材10だけが有機溶媒Oに溶解または崩壊し、サポート材がきれいに除去され、モデル材20で造形した立体造形物を得ることができる。また本発明の立体造形用樹脂組成物は優れた耐熱性を有することから、モデル材20として高いガラス転移点（Tg）を有する熱可塑性樹脂、例えばTgが100以上の樹脂組成物を使用することが可能となる。

20

30

【 実施例 】

【 0 0 4 1 】

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。なお、例中の「%」は質量基準である。

【 0 0 4 2 】

< 立体造形用樹脂組成物の製造 >

実施例 1 ~ 11

実施例 1 ~ 5 に使用した材料を以下に示す。

実施例 1 : ポリアリレート（ユニチカ株式会社製U100）ペレット

40

実施例 2 : ポリアリレート系樹脂（ユニチカ株式会社製M2040）ペレット

実施例 3 : 実施例 1 のペレット 100 質量部と酸化チタン（堺化学工業株式会社製 R - 62N）15 質量部との混合物

実施例 4 : 実施例 1 のペレット 100 質量部とピロメリット酸 2 - エチルヘキシルエステル（株式会社 ADEKA 製 UL - 80）15 質量部との混合物

実施例 5 : 実施例 1 のペレット 100 質量部と酸化チタン（堺化学工業株式会社製 R - 62N）15 質量部とピロメリット酸エステル（株式会社 ADEKA 製）15 質量部の混合物

実施例 6 : 下記で合成された化合物 1

実施例 7 : 下記で合成された化合物 1 の 100 質量部と酸化チタン（堺化学工業株式会

50

社製 R - 6 2 N) 2 5 質量部との混合物

実施例 8 : 下記で合成された化合物 2

実施例 9 : 下記で合成された化合物 2 の 1 0 0 質量部とピロメリット酸 2 - エチルヘキシルエステル (株式会社 A D E K A 製 U L - 8 0) 2 5 質量部との混合物

実施例 1 0 : 下記で合成された化合物 3

実施例 1 1 : 下記で合成された化合物 4

【 0 0 4 3 】

< 化合物 1 の合成 >

B P A (アルドリッチ社製試薬品グレード) 3 4 5 g 、 D F B P (アルドリッチ社製試薬品グレード) 3 3 0 g 、 炭酸カリウム (東京化成株式会社製試薬品グレード) 2 3 0 g 、 D M S O を 3 0 0 0 m l 加え、 1 7 0 で 2 時間加熱後、さらに 3 0 0 で 3 時間加熱後に、 D C B P (アルドリッチ社製試薬品グレード) 3 g 加え、ゆっくりと冷却した。できたサンプル溶液を冷メタノールに攪拌しながら入れ、ポリマーを析出させた。その後水で 3 回ほど洗い流した後に、ジクロロメタン 1 0 0 0 m l に溶解させ再度、冷メタノール中に溶解した液を加え再沈殿させた。析出したポリマーを大気中で乾燥した後、真空乾燥機で終夜十分に乾燥させ、ポリマーである化合物 1 の 6 0 0 g を得た。

10

【 0 0 4 4 】

< 化合物 2 の合成 >

B P A (アルドリッチ社製試薬品グレード) 3 4 5 g 、 D C B P (アルドリッチ社製試薬品グレード) 3 2 0 g 、 炭酸カリウム (東京化成株式会社製試薬品グレード) 2 3 0 g を 5 L 4 つ口フラスコに入れ、 D M S O を 3 0 0 0 m l 加え、 1 7 0 で 2 時間加熱後 (溶媒は蒸留させ) 、 さらに 3 0 0 で 3 時間加熱 (還流させた) 後に、 D C B P (アルドリッチ社製試薬品グレード) 3 g 加え、ゆっくりと冷却した。できたサンプル溶液を冷メタノールに攪拌しながら入れ、ポリマーを析出させた。その後水で 3 回ほど洗い流した後に、ジクロロメタン 1 0 0 0 m l に溶解させ再度、冷メタノール中に溶解した液を加え再沈殿させた。析出したポリマーを大気中で乾燥した後、真空乾燥機で終夜十分に乾燥させ、ポリマーである化合物 2 の 6 0 0 g を得た。

20

【 0 0 4 5 】

< 化合物 3 の合成 >

P E E K (Victrex社製 150 X F) 1 1 5 g 、 ジクロロメタン 1 0 0 0 m l を 2 L 4 つ口フラスコに入れ、その後テトラフルオロ酢酸 (T F A 、 アルドリッチ社製試薬品グレード) 4 0 0 m l を加え、その後プロパンジチオール 8 0 m l を加え室温で 3 日間攪拌した。その後、できたサンプル溶液を冷メタノールに攪拌しながら入れ、ポリマーを析出させた。その後水で 3 回ほど洗い流した後に、ジクロロメタン 1 0 0 0 m l に溶解させ再度、冷メタノール中に溶解した液を加え再沈殿させた。析出したポリマーを大気中で乾燥した後、真空乾燥機で終夜十分に乾燥させ、ポリマーである化合物 3 の 1 0 0 g を得た。

30

【 0 0 4 6 】

< 化合物 4 の合成 >

(化合物 F の合成)

フルオロベンゼン (和光純薬社製 試薬品) 2 3 1 g に、塩化アルミニウム (III) (キシダ化学社製 試薬品) 1 . 6 g と 1 , 2 - シクロヘキサンジカルボニルジクロライド (Taizhou Taifeng Chemical社製) 2 5 3 g を加え、ジクロロメタン 1 0 0 0 m l 中、室温下 2 4 時間攪拌し、カラムで分離し収率 6 5 % で前記化合物 F の 3 0 0 g を得た。

40

(化合物 4 の合成)

B P A (アルドリッチ社製試薬品グレード) 3 4 5 g 、 化合物 F 3 0 0 g 、 炭酸カリウム (東京化成株式会社製試薬品グレード) 2 3 0 g を 5 L 4 つ口フラスコに入れ、 D M S O を 3 0 0 0 m l 加え、 1 7 0 で 2 時間加熱後 (溶媒は蒸留させ) 、 さらに 3 0 0 で 3 時間加熱 (還流させた) 後に、 D C B P (アルドリッチ社製試薬品グレード) を 3 g 加え、ゆっくりと冷却した。できたサンプル溶液を冷メタノールに攪拌しながら入れ、ポリマーを析出させた。その後水で 3 回ほど洗い流した後に、ジクロロメタン 1 0 0 0 m l に

50

溶解させ再度、冷メタノール中に溶解した液を加え再沈殿させた。析出したポリマーを大気中で乾燥した後、真空乾燥機で終夜十分に乾燥させ、ポリマーである化合物4の600gを得た。

【0047】

前記各実施例材料を、容量2,000mLのプラスチック容器に入れ、ビッグローター（BR-2、アズワン株式会社製）により10rpmで1時間、混合攪拌した後、混練押出成形評価試験装置（ラボプラストミル、株式会社東洋精機製作所製）を用いて、スクリュウ回転数15rpm、シリンダー温度300で溶融混練し、直径1.75mm、長さ50mmのフィラメント状に押出成形した。次に、得られたフィラメントを、乾燥空気による冷却固化を行いながら搬送を行い、ワインダーによりコアに巻き取った。

10

【0048】

比較例1～3

比較例1～3に使用した材料を以下に示す。

比較例1：Leap frog社製FDM方式水溶性サポート材（MAXX EXOTIC1063、PVA）

比較例2：Stratasys社製FDM方式P400R Break away support material、ポリスチレン）

比較例3：TCI社製ポリメタクリル酸メチル（試薬グレード）

【0049】

前記の実施例1～11と同様に比較例1～3の材料を用い、フィラメントを作成した。なお、シリンダー温度は200とした。

20

【0050】

溶融流動性評価

実施例1～11および比較例1～3のフィラメントについて、メルトインデクサー（LMI5000、Dynisco社製、JIS K7210に準拠）を用いて、温度を220、荷重を2.16kgの条件でメルトフローレイト（MFR）を測定した。結果は以下の通りである。

比較例1：3.5g / 10分

比較例2：10g / 10分以上（粘度が低すぎるため、数値として測定できず）

比較例3：10g / 10分（粘度が低すぎるため、数値として測定できず）

実施例1：0.1g / 10分

実施例2：0.1g / 10分

実施例3：0.3g / 10分

実施例4：0.3g / 10分

実施例5：0.4g / 10分

実施例6：0.2g / 10分

実施例7：0.3g / 10分

実施例8：0.1g / 10分

実施例9：0.2g / 10分

実施例10：0.2g / 10分

実施例11：0.3g / 10分

30

40

[評価基準]

○：MFRが0.5g / 10分間以下

×：MFRが0.5g / 10分間を超える

結果を表1に示した。

【0051】

Tgの測定

実施例1～11および比較例1～3のフィラメントに対し、JIS K7121（プラスチック転移温度測定方法：ISO 3146）に記載された方法に基づき、示差走査熱量測定（DSC）によりTgを測定した。

結果を表1に示した。

50

【 0 0 5 2 】

T G Aによる熱質量測定

J I S K 7 1 2 1 (プラスチックの熱重量測定方法) に従い、株式会社島津製作所製熱分析装置 D T G - 6 0 を使用し、実施例 1 ~ 1 1 および比較例 1 ~ 3 のフィラメントを 5 ~ 1 0 m g 採取した後に、測定を行った。温度上昇は 1 0 / 分、最高温度は 5 0 0 とした。温度加熱前の質量からの 5 % 質量減少した時の温度 (T d 5)、1 0 % 質量減少した時の温度 (T d 1 0) を、それぞれ表 1 に記載した。

【 0 0 5 3 】

溶解性試験

真空ポンプを備えた真空乾燥装置を 2 2 0 または 2 4 0 に加熱後、実施例 1 ~ 1 1 および比較例 1 ~ 3 のフィラメントを該装置に入れ、真空計が - 1 0 M P a を示すまで減圧し、2 時間、4 時間、または 8 時間経過後でそれぞれサンプリングを行った。有機溶媒としてテトラヒドロフラン (T H F) (東京化成株式会社製試薬品グレード) を、サンプリング量に対して各 1 0 質量倍加えた後 (比較例 1 では水を 1 0 質量倍加えた)、室温環境 (2 5) で 2 4 時間放置し、試験液を得た。その後、該試験液に対し、下記の溶解性の評価を行った。なお、前記加熱時に形状を維持できないフィラメントについては、「 - 」評価とし、これは耐熱性をもたないサポート材とすることができる。

溶解性の評価は次のようにして行った。

秤量したろ過フィルターに前記試験液を通じ、その後、フィルターを溶媒が蒸発する温度で 1 2 時間、真空乾燥を行った。その後、ろ過物を含んだ、ろ過フィルターを秤量し、ろ過フィルターの質量を引いた質量を、不溶物の質量とした。不溶物の量が、初期に使用したフィラメントに対し 2 0 % 以下である時、 とし、2 0 % を超える場合に x として記載した。

結果を表 1 に示すが、比較例 1 では、加熱時にフィラメントが茶色く変色し、いずれの加熱時間においても水に溶解しなくなった (1 週間後も不溶)。また比較例 2 では、樹脂の T g が 9 0 と低いことから加熱時に溶解してしまった。比較例 3 では、熱により着色し、時間と共に分解・気化しサンプルは殆ど残っていなかった。

【 0 0 5 4 】

10

20

【表 1】

比較例1 比較例2 比較例3 実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 実施例7 実施例8 実施例9 実施例10 実施例11	材料名	Tg (°C)	熱特性			MFR g/10min	溶解性試験											
			Td5 (°C)	Td10 (°C)	加熱前 ○(水)		220°C 加熱			240°C 加熱								
							2h	4h	8h	2h	4h	8h						
	市販サポート材	85	288	302	○(水)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
	市販サポート材	90	290	310	○	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	市販サポート材	108	237	277	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	PAR	190	477	491	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	PAR系樹脂	220	497	512	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	PAR+酸化チタン	190	470	485	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	PAR+ヒドロリノ酸エステル	190	472	487	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	PAR+酸化チタン+ヒドロリノ酸エステル 化合物1	120	350	370	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	化合物1+酸化チタン	110	330	360	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	化合物2	140	330	360	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	化合物2+ヒドロリノ酸エステル	140	330	360	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	化合物3	145	350	370	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	化合物4	190	453	480	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

10

20

30

40

【0055】

表1の結果から、各実施例のフィラメントは、高い耐熱性を有し、かつ溶解性に優れることが分かった。これに対し、各比較例のフィラメントは、耐熱性および溶解性に劣るものであった。

50

【 0 0 5 6 】

実施例 1 および 2 のフィラメントの有機溶媒溶解性テスト

表 2 で示す各有機溶媒に、実施例 1 および 2 で得られたフィラメントを秤量後、浸漬した。有機溶媒は、該フィラメントの 10 質量倍使用した。25 の環境下、24 時間経過した後の試験液において、フィラメントの溶解性を、上記の溶解性の評価にしたがい確認した。

結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

	溶媒					シクロヘキサン
	THF	NMP	アセトン	スペアミントオイル	シクロヘキサン	
実施例1	○	○	-	-	-	-
実施例2	○	○	○	○	○	○
	PARフィラメント					
	PAR系樹脂フィラメント					

【0058】

表 2 の結果から、実施例 1 および 2 のフィラメントは、各種有機溶媒に可溶であることが示された。

【0059】

実施例 1、3、4 および 5 のフィラメントの有機溶媒溶解性テスト

実施例 1 および 2 のフィラメントを、25 の環境下、その10質量倍のテトラヒドロ 50

フラン（THF）に浸漬し、元の形状を失うまでの時間を調べた。結果を表3に示す。

【0060】

【表3】

	熱可塑性樹脂	添加剤		溶解時間
	PAR	酸化チタン	ピロメリット酸エステル	[min]
実施例1	100	0	0	120
実施例3	85	15	0	80
実施例4	85	0	15	90
実施例5	70	15	15	50

10

【0061】

表3の結果から、無機化合物および/または滑剤を添加することにより、溶解時間が短縮されることが分かった。

【符号の説明】

【0062】

- 101 溶融混練押出し機
- 102 ベルト式搬送機
- 103 ワインダー
- 104 繊維状の立体造形用樹脂組成物
- 105 ドーム
- 10 サポート材
- 20 モデル材
- 有機溶媒

20

【先行技術文献】

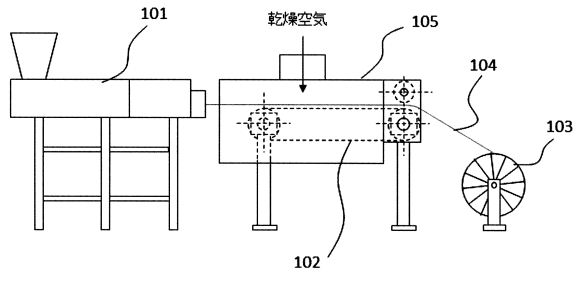
【特許文献】

【0063】

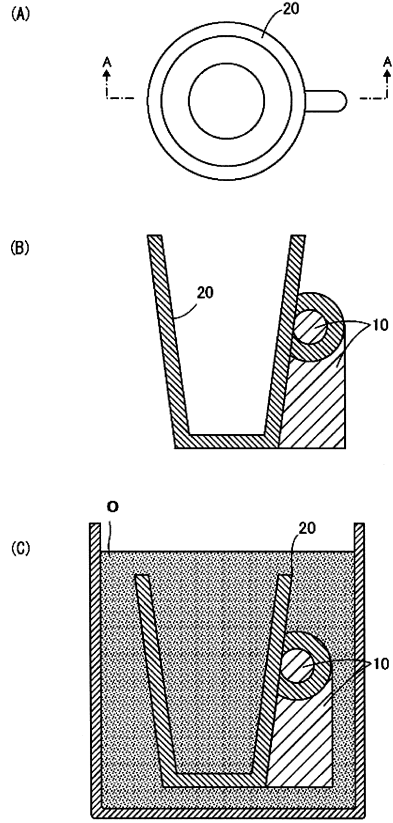
【特許文献1】米国特許第4,247,508号明細書

【特許文献2】特表2008-507619号公報

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 0 8 K	3/34	(2006.01)	C 0 8 K	3/34
C 0 8 K	5/12	(2006.01)	C 0 8 K	5/12

(56)参考文献 特表2019-514753(JP,A)
国際公開第2017/094345(WO,A1)
特開2016-097584(JP,A)
特開2016-079379(JP,A)
特開2016-078284(JP,A)
特開2015-205513(JP,A)
特開2009-001717(JP,A)
特開平06-313104(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L	1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K	3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
B 2 9 C	6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 8
B 2 9 C	6 7 / 2 4 - 6 9 / 0 2
B 3 3 Y	1 0 / 0 0 - 9 9 / 0 0